



07783-0090

(19)

(11) Publication number: **08337803 A**

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(21) Application number: **07170391**(51) Intl. Cl.: **B22F 9/04 B22F 1/00 B22F 9/0
H01M 4/38**(22) Application date: **12.06.95**

(30) Priority:

(43) Date of
application publication: **24.12.96**(84) Designated
contracting states:(71) Applicant: **SANYO SPECIAL STEEL C
LTD
SANYO ELECTRIC CO LTD**(72) Inventor: **YANAGIMOTO MASARU
NISHIKAWA SHUNICHIRO
MARUO TADAYUKI
FURUKAWA SANEHIRO
NOGAMI MITSUZO**

(74) Representative:

**(54) HYDROGEN
OCCLUSION ALLOY
POWDER AND ITS
PRODUCTION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To develop an alloy powder having excellent properties as a negative electrode material of a nickel-hydrogen secondary battery by sintering a gas atomized powder of a mischmetal nickel alloy having a specific composition and then crushing.

CONSTITUTION: The molten metal of the mischmetal nickel hydrogen occlusion alloy is quenched by blowing gaseous Ar to solidify into a spherical granular metal. The metal granules are sintered by heating at 600-1000°C in a vacuum or an inert gas atmosphere and, after that, crushed in a mortar. The alloy

powder having its main surface part covered with an oxide coating film and a part of the remaining surface particularly a part fused each other in sintering before crushing, where the inside hydrogen occlusion alloy is exposed, is obtained. The excellent negative electrode of the nickel-hydrogen battery large in hydrogen occluding quantity, rapid in absorption and discharge of hydrogen and free from being finely pulverized by repeating the absorption and discharge of hydrogen is obtained.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-337803

(43) 公開日 平成8年(1996)12月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 F	9/04		B 2 2 F	9/04 Z
	1/00			1/00 A
	9/08			9/08 A
H 0 1 M	4/38		H 0 1 M	4/38 A

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-170391

(22) 出願日 平成7年(1995)6月12日

(71) 出願人 000180070
山陽特殊製鋼株式会社
兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地

(71) 出願人 000001889
三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 柳本 勝
兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地
山陽特殊製鋼株式会社内

(72) 発明者 西川 俊一郎
兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地
山陽特殊製鋼株式会社内

(74) 代理人 弁理士 田中 浩 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金粉末及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ガスアトマイズによって得た水素吸蔵合金粉末粒子の表面を覆っている酸化物皮膜を除去するための酸処理工程を省いて工程を簡略にする。

【構成】 ガスアトマイズによって得た水素吸蔵合金粉末を600℃～1000℃の温度で熱処理し、その焼結物を解砕することによって、表面の大部分が酸化物皮膜で覆われ、一部において内部の水素吸蔵合金が露出している球形粒子よりなる水素吸蔵合金粉末を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ミッシュメタル・ニッケル系水素吸蔵合金の粉末であって、その粉末粒子は概略球形をなし、その粒子表面の大部分は上記水素吸蔵合金の酸化皮膜によって覆われ、残余の一部分において上記水素吸蔵合金が露出していることを特徴とする水素吸蔵合金粉末。

【請求項2】 ミッシュメタル・ニッケル系水素吸蔵合金をガスアトマイズ法により球形粉末化し、この粉末を真空中または不活性ガス雰囲気中で600℃～1000℃の温度範囲内で熱処理して焼結状態とし、この焼結物を粉末に解砕することを特徴とする水素吸蔵合金粉末の製造方法。

【請求項3】 上記熱処理の温度範囲が700℃～950℃であることを特徴とする請求項2記載の水素吸蔵合金粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水素吸蔵合金粉末、特にニッケル水素電池の負極材料用のミッシュメタル・ニッケル系水素吸蔵合金の粉末及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】Ni-Cd電池に代わる二次電池としてニッケル水素電池が注目され、そのための水素吸蔵合金粉末が実用化されているが、中でもミッシュメタル・ニッケル系の水素吸蔵合金の粉末が最も一般的に使用されている。これは、例えばCe50%、La25%、Nd15%、残りPr、Sm等からなるミッシュメタルMmと、例えば、Mn、Al、Coなどを含むニッケル合金とを、混合溶融したもので、例えば

$$\text{Mm Ni}_{(5-x-y-z)} \text{Mn}_x \text{Al}_y \text{Co}_z$$

のような型の金属間化合物である。従来は、これを鋳造材の粉碎、回転円板に接触させる急冷凝固、ガスアトマイズなどの諸手法によって粉末化していた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述の諸粉末化方法のうち、鋳造材を粉碎する方法は、材料の偏析などにより各粉末粒子の組成が均一にならず、二次電池に用いた場合の性能は急冷凝固させて得た粉末に劣る。そして、ガスアトマイズによって得た粉末は粒子の形状が球形であるために、電池の電極に成形する場合の充填密度が回転円板によって得た粉末や鋳造材の粉碎によって得た粉末よりも優れている。

【0004】水素吸蔵合金粉末を二次電池に使用する場合に要求される性能は、水素の吸蔵量が大いこと、水素の吸収、放出が迅速なこと、及び吸収、放出の反復による水素吸蔵量の低下が少ないことである。水素吸蔵量の大小は電池の容量に関係し、吸収、放出の速度は電池の放電効率に関係し、水素吸蔵量の低下は二次電池としての寿命に関係する。

【0005】上述の水素の吸蔵量の大きさ及び吸収放出の速さは、合金粉末の表面の酸化皮膜に大きく影響される。ところが、上述の水素吸蔵合金は希土類元素を多量に含むために酸化し易く、アルゴンを用いてガスアトマイズにより粉末化した場合でも、雰囲気中の酸素分圧のために表面に酸化層ができ、その酸化層は鋳造材を粉碎して得た粉末に較べると、かなり厚い。

【0006】このように粒子の表面が酸化皮膜で覆われている粉末をそのまま用いて電池を製作した場合は、粉末を水素を吸蔵できる状態にする活性化工程や、長時間かけて充放電を繰返して電池の容量を高める工程などが必要になり、生産性を著しく妨げる。従って、電池の特性をより向上させると共に、生産性を高めるためには、粉末を酸処理して粒子表面の酸化層を除くことが必要である。この酸処理は、水洗、中和、乾燥などの幾つかの工程が付随する煩雑なものである。

【0007】上述の水素吸蔵量の低下は、充放電の繰返しによって粉末粒子が必要以上に細かく破砕されることが原因である。このような破砕は、粒子内部のミクロ的な合金組成の不均一や、製造時の残存歪などが原因になって、水素を吸収、放出する際の体積の膨張収縮が一樣に行われないことが一因となっている。そして、破砕面から酸化が進行して水素吸蔵能力が次第に失われてゆくのである。

【0008】従って電池の寿命を延ばすためには、粉末粒子の合金組成がミクロ的に均一で、かつ歪が残っていないことが条件になる。そのために、従来は粉末化工程の途中で熱処理することが行われている。また、一度粉碎された粉末を熱処理すると、熱処理の条件によっては、粉末は往々にして焼結状態になるので、その場合はこれを解砕して粉末に戻すことも必要になる。

【0009】上述のような理由によって、現在ではガスアトマイズによって得た合金粉末を、熱処理し、焼結物を解砕し、その酸処理したものが、電池用として最適な粉末と考えられている。しかし、これらの工程を逐次実施するためには、それぞれの専用処理設備と、多くの工程と、多くの時間とを必要としていた。本発明は、上述の酸処理工程を省略して工程を簡略化しながら、水素の吸蔵量が大きく、水素の吸収放出が迅速で、水素の吸収放出の反復による粉末の微粉化の進行が少ない合金粉末を得ようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】この発明においては、ミッシュメタル・ニッケル系水素吸蔵合金をガスアトマイズ法により球形粉末化し、この粉末を真空中または不活性ガス雰囲気中で600℃～1000℃の温度範囲内で熱処理して焼結状態とし、この焼結物を粉末に解砕することによって水素吸蔵合金粉末を製造する。

【0011】上述の製造方法によって得た本発明の水素吸蔵合金粉末の粒子は、概略球形をなし、その表面の大

部分は上記水素吸蔵合金の酸化皮膜によって覆われ、残余の一部分、特に解砕前の焼結状態にあったときに粉末粒子同士が互いに融着していた部分で内部の水素吸蔵合金が露出している。

【0012】

【作用】上述の水素吸蔵合金はガスアトマイズ法によって粉末化されるが、その粉末粒子は概略球形をなし、その全表面が上記水素吸蔵合金の酸化物によって覆われている。これは、ガスアトマイズ時のガス中に僅かに含まれている酸素によるものである。

【0013】上記の粉末は不活性雰囲気中で600℃～1000℃の温度範囲内で熱処理され、これにより各粒子内部での偏析や急冷歪が除かれ、同時に粉末は焼結状態になる。この焼結物は再び粉末に解砕される。この解砕によって得た粉末粒子はガスアトマイズ時の球形をほぼ維持しており、その表面の大部分はガスアトマイズ時に出来た酸化皮膜で覆われている。そして、焼結時に隣接する粒子と融着していた部分には酸化皮膜が無く、内部の水素吸蔵合金が露出している。

【0014】上述の熱処理の温度範囲は重要である。熱処理温度が600℃未満であるときは、粉末は焼結されず、従って粉末粒子の表面に内部の水素吸蔵合金が露出している部分を作ることができず、粒子内部の偏析や残存歪も殆ど除かれていない。また、熱処理温度が1000℃を越えるときは、強度に焼結が行われる結果、これを解砕して得た粉末の粒子が球形でなくなり、電池の電極に形成する際に高い密度が得られなくなる。

【0015】このようにして得た水素吸蔵合金粉末は、粒子表面の一部に水素吸蔵合金が露出しているため、この部分を通して内部の水素吸蔵合金は水素の吸収放出を支障なく行うことができる。そして、内部の水素吸蔵合金は熱処理によって偏析や歪が除かれているので、電池の充放電に伴う水素の吸収放出のサイクルが繰返されても、それによる粒子の破碎を抑制することができる。し

かも、粉末の粒子がほぼ球形であるために、電池として使用する際の電極の密度を高めることができる。

【0016】

【実施例】 $Mm_{1.0}Ni_{4.1}Mn_{0.6}Al_{0.3}$ に配合調整した金属原料をアルミナ坩堝に収容し、誘導炉で溶解し、1500℃の溶湯を直径3mmのノズルを通して落下させ、これにアルゴンガスを吹付けて急冷して、ガスアトマイズ粉末を製造した。得られた粉末の粒子は、ほぼ完全な球形である。

10 【0017】得られた粉末を目開き106 μ m(150メッシュ)の篩で分級し、その5kgをSUS304製の容器に収容し、表1に示す500～1050℃の各温度で30分間、アルゴンガス雰囲気中で熱処理した。熱処理後に容器より粉末または焼結物を取り出し、焼結しているものは元の粉末粒子形状を損なわないように乳鉢内で慎重に解砕した。

20 【0018】上記の熱処理を行わなかった粉末及び熱処理を経た粉末試料1～12について、水素の初期吸蔵速度の測定を実施した。測定には水素吸蔵特性(PCT特性)を測定するジーベルツ装置を利用し、試料1gを容量30cm³の試験容器に収容し、80℃に加熱して30分間真空排気を行った後、10気圧の水素ガスを封入して20℃に保持する。この水素ガス圧が9気圧まで下降する時間を水素吸蔵速度とし、得られた結果を表1に示す。

30 【0019】また、上記粉末試料1gを30cm³の容器に収容し、20℃で30気圧に保持する過程と100℃で真空排気する過程とを500回反復するサイクルテストを行った後、容器から取出してレーザー回折粒度分布測定装置を用いて粉末の平均粒径を測定した結果も表1に併せて示す。

【0020】

【表1】

試料 No.	熱処理温度 (℃)	焼結の有無	粉末形状	初期吸蔵速度	11/1071 後の 平均粒径(μ)	総合評価
処理無し	—	—	球状	> 3時間	4.6	×
1	500	無	球状	> 3時間	5.6	×
2	550	無	球状	1.5 時間	7.0	×
3	600	無(軽度)	球状	12分	8.2	○
4	650	無(軽度)	球状	5分	9.7	○
5	700	有	球状	1分	11.5	◎
6	750	有	球状	0.7分	13.7	◎
7	800	有	球状	0.7分	17.3	◎
8	850	有	球状	0.6分	18.1	◎
9	900	有	球状	0.5分	19.7	◎
10	950	有(重度)	球状	0.5分	19.4	◎
11	1000	有(重度)	ほぼ球状	0.5分	20.2	○
12	1050	有(重度)	不規則形状	0.4分	22.8	×

【0021】表1における粉末形状は、電池の電極密度を高める上では球状の無処理及び試料1～10が最も優れ、試料11がこれに次ぎ、試料12は不適當である。初期の水素吸蔵速度は、試料3～12が良好で特に試料5～12は非常に優れ、無処理及び試料1～2は不適當である。水素の吸収放出に伴う自己破碎の面では、試料5～12が良好で試料3～4がこれに次ぎ、無処理及び試料1～2は不適當である。

【0022】上述の3事項に基づく総合評価では、試料3～11が実用的で、その中でも試料5～10が優れて*

*いることが判った。

【0023】

【発明の効果】以上のように、この発明によるときは、熱処理が行われるために水素の吸収放出の反復による水素吸蔵量の低下が少なく、しかも水洗、中和、乾燥といった多くの工程を伴う酸処理を行わなくても高い初期水素吸蔵速度が得られるため、二次電池用としての特性が優れた水素吸蔵合金粉末を能率良く生産することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 圓尾 忠之
兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地
山陽特殊製鋼株式会社内

(72)発明者 古川 修弘
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
(72)発明者 野上 光造
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内